

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-133667

(43)Date of publication of application : 21.05.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 09-315803

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 31.10.1997

(72)Inventor : FUKUSHIMA HAJIME
NAKANISHI HIDEO

(54) TONER BINDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a toner binder giving a dry type toner excellent in any of heat resistant preservability, low temp. fixing property and hot offset resistance and particularly the dry type toner having excellent brightness of an image in the use for a full color copying machine or the like and unnecessary to apply oil on a hot roll by forming a polyester from a polyester modified by urea bond.

SOLUTION: The toner binder is composed of a polyester derived from a polycarboxylic acid and a polyol and modified by urea bond. The mol ratio of (the content of urea bond)/(the content of urethane bond) is controlled to 100/0-20/80. As the polyester, a reactant of a polyester prepolymer A having isocyanate group with an amine B or a reactant of a polyester prepolymer having amino group with a polyisocyanate or the like is exemplified. The reactant of A with B is preferable in the view point of the production.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3762077

[Date of registration] 20.01.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-133667

(43) 公開日 平成11年(1999)5月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 3 1 3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-315803

(22) 出願日 平成9年(1997)10月31日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 福島 元

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 中西 秀男

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 トナーバインダー

(57) 【要約】

【課題】 耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性に優れ、フルカラー用トナーに用いた場合に定着ロールへのオイル塗布を必要としないトナーバインダーを提供する。

【解決手段】 ウレア結合で変性されたポリエステルからなるトナーバインダー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリカルボン酸(a)とポリオール(b)から誘導されるポリエステルからなるトナーバインダーにおいて、該ポリエステルがウレア結合で変性されたポリエステル(i)であることを特徴とするトナーバインダー。

【請求項2】 該変性ポリエステル(i)中のウレア結合の含有量とウレタン結合の含有量の比がモル比で100/0~20/80である請求項1記載のトナーバインダー。

【請求項3】 該ポリオール(b)がビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物である請求項1または2記載のトナーバインダー。

【請求項4】 該トナーバインダーが、ウレア結合で変性されたポリエステル(i)と共に、変性されていないポリエステル(ii)を含有し、(i)と(ii)の重量比が5/95~80/20である請求項1~3のいずれか記載のトナーバインダー。

【請求項5】 該(ii)のピーク分子量が1000~10000である請求項4記載のトナーバインダー。

【請求項6】 該トナーバインダーのガラス転移点(Tg)が35~85℃であり、測定周波数20Hzにおける貯蔵弾性率(G')が10000dyne/cm²となる温度(TG')と粘性が1000ポイズとなる温度(T_η)の差(TG'-T_η)が0℃以上である請求項1~5のいずれか記載のトナーバインダー。

【請求項7】 熱定着用トナーに用いられる請求項1~6のいずれか記載のトナーバインダー。

【請求項8】 フルカラー用トナーに用いられる請求項1~7のいずれか記載のトナーバインダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナー用のトナーバインダーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に熔融混練し、微粉碎したものが用いられている。これらの乾式トナーは紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱熔融することで定着することが行われている。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に熔融し熱ロールに融着する問題(ホットオフセット)が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが十分に熔融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く(耐ホットオフセット性)、かつ定着温度が低い(低温定着性)トナーが求められている。また、トナーが保管中および装置内の雰囲気

気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要である。とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要なことから、トナーはより低熔融粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダーが用いられている。このようなトナーではホットオフセットの発生がおりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコンオイルなどを塗布することが行われている。しかしながら、熱ロールにシリコンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となる。また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、OHP(オーバーヘッドプロジェクター)用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけOHPにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。

【0003】上記問題点のうち、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性を両立させるものとして、①多官能のモノマーを用いて部分架橋せしめたポリエステル系トナーバインダー(特開昭57-109825号公報)、②水酸基末端ポリエステルをウレタン化したトナーバインダー(特公平7-101318号公報)などが提案されている。また、フルカラー用に熱ロールへのオイル塗布量を低減するものとして、③ポリエステル微粒子とワックス微粒子を造粒したトナー(特開平7-56390号公報)が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、①および②に開示されているものは、耐熱保存性と低温定着性、耐ホットオフセット性の両立が満足できるものではないとともに、特にフルカラー用には光沢性が発現しないため使用できるものではない。また、③に開示されているトナーはフルカラー用でのオイルレス定着をめざしたものであるが、低温定着性が不十分であるとともに、ホットオフセット性が満足できるものではない。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナーを与えるトナーバインダー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつ熱ロールへのオイル塗布を必要としない乾式トナーを与えるトナーバインダーを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、ポリカルボン酸(a)とポリオール(b)から誘導されるポリエステルからなるトナーバインダーにおいて、該ポリエステルがウレア結合で変性されたポリエステル(i)であることを特徴とするトナーバインダーである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。ウレア結合で変性されたポリエステル(i)としては、イソシ

アネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)とアミン類(B)との反応物、あるいはアミノ基を有するポリエステルプレポリマーとポリイソシアネートとの反応物などが挙げられる。これらのうち、製造面から

(A)と(B)との反応物が好ましい。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)としては、ポリカルボン酸(a)とポリオール(b)との重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルを、さらにポリイソシアネート(c)と反応させたものなどが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0007】ポリカルボン酸(a)としては、ジカルボン酸(a-1)および3個以上のポリカルボン酸(a-2)が挙げられ、(a-1)単独、および(a-1)と少量の(a-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(a-1)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデセニルコハク酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。3個以上のポリカルボン酸(a-2)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(a)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてもよい。

【0008】ポリオール(b)としては、ジオール(b-1)および3個以上のポリオール(b-2)が挙げられ、(b-1)単独、または(b-1)と少量の(b-2)の混合物が好ましい。ジオール(b-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-アロピレングリコール、1,3-アロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ブチレンオキシドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピ

レンオキシド、ブチレンオキシドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。3個以上のポリオール(b-2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；3個以上のフェノール類(トリスフェノールP A、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3個以上のポリフェノール類のアルキレンオキシド付加物などが挙げられる。

【0009】ポリオール(b)とポリカルボン酸(a)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1である。

【0010】ポリイソシアネート(c)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香脂肪族ジイソシアネート($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0011】ポリイソシアネート(c)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(c)構成成分の含有量は、通常0.5~40重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは2~20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

【0012】イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子当たり含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さ

らに好ましくは、平均1.8~2.5個である。1分子当たり1個未満では、ウレア変性ポリエステル(i)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0013】アミン類(B)としては、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、およびB1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。ジアミン(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。3価以上のポリアミン(B2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール(B3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記B1~B5のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類(B)のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

【0014】さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合物)などが挙げられる。

【0015】アミン類(B)の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類(B)中のアミノ基[NHx]の当量比[NCO]/[NHx]として、通常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.2/1~1/1.2である。[NCO]/[NHx]が2を超えたり1/2未満では、ウレア変性ポリエステル(i)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル(i)中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常100/0~20/80であり、好ましくは80/20~20/80、さらに好ましくは、60/40~30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

る。

【0016】本発明のウレア変性ポリエステル(i)は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレア変性ポリエステル(i)の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万~1000万、さらに好ましくは3万~100万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル(ii)を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。(i)単独の場合は、数平均分子量は、通常20000以下、好ましくは1000~10000、さらに好ましくは2000~8000である。20000を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0017】本発明においては、前記ウレア結合で変性されたポリエステル(i)単独使用だけでなく、この(i)と共に、変性されていないポリエステル(ii)を含有させることもできる。(ii)を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。(ii)としては、前記(i)のポリエステル成分と同様なポリカルボン酸(a)とポリオール(b)との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも(i)と同様である。また、(ii)は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。(i)と(ii)は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(i)のポリエステル成分と(ii)は類似の組成が好ましい。(ii)を含有させる場合の(i)と(ii)の重量比は、通常5/95~80/20、好ましくは5/95~30/70、さらに好ましくは5/95~25/75、特に好ましくは7/93~20/80である。(i)の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0018】(ii)のピーク分子量は、通常1000~10000、好ましくは1500~10000、さらに好ましくは2000~8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、10000を超えると低温定着性が悪化する。(ii)の水酸基価は5以上であることが好ましく、さらに好ましくは10~120、特に好ましくは20~80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(ii)の酸価は通常0~120、好ましくは0~50、さらに好ましくは0~30である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。

【0019】本発明のトナーバインダーのガラス転移点(Tg)は通常35~85℃、好ましくは45~70℃である。35℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、

85℃を超えると低温定着性が不十分となる。トナーバインダーの貯蔵弾性率 (G') としては、測定周波数20Hzにおいて10000 dyne/cm²となる温度 (TG') が、通常100℃以上、好ましくは110~200℃である。100℃未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーバインダーの粘性としては、測定周波数20Hzにおいて1000ポイズとなる温度 ($T\eta$) が、通常180℃以下、好ましくは90~160℃である。180℃を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 TG' は $T\eta$ より高いことが好ましい。言い換えると TG' と $T\eta$ の差 ($TG' - T\eta$) は0℃以上が好ましい。さらに好ましくは10℃以上であり、特に好ましくは20℃以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 $T\eta$ と Tg の差は0~100℃が好ましい。さらに好ましくは10~90℃であり、特に好ましくは20~80℃である。

【0020】本発明のトナーバインダーの具体例としては、以下のものなどが挙げられる。

①ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物とイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたプレポリマーを、イソホロンジアミンでウレア化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物とイソフタル酸の重縮合物との混合物

②ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物とイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたプレポリマーを、イソホロンジアミンでウレア化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

③ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたプレポリマーを、イソホロンジアミンでウレア化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

④ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたプレポリマーを、イソホロンジアミンでウレア化したポリエステルと、ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

⑤ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたプレポリマーを、ヘキサメチレンジアミン

でウレア化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

⑥ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたプレポリマーを、ヘキサメチレンジアミンでウレア化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

⑦ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートと反応させたプレポリマーを、エチレンジアミンでウレア化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

⑧ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物とイソフタル酸の重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートと反応させたプレポリマーを、ヘキサメチレンジアミンでウレア化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物とイソフタル酸の重縮合物との混合物

⑨ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物とテレフタル酸/ドデセニルコハク酸無水物の重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートと反応させたプレポリマーを、ヘキサメチレンジアミンでウレア化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

(10)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物とイソフタル酸の重縮合物をトルエンジイソシアネートと反応させたプレポリマーを、ヘキサメチレンジアミンでウレア化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物とイソフタル酸の重縮合物との混合物

【0021】本発明のトナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。水酸基を有するポリエステルは、ポリカルボン酸 (a) とポリオール (b) とを、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキシドなど公知のエステル化触媒の存在下、150~280℃に加熱し、脱水縮合することによって得られる。反応末期の反応速度を向上させるために減圧にすることも有効である。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) は50~140℃にて、前記水酸基を有するポリエステルにポリイソシアネート (c) を反応させることで得られる。反応させる際に、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤 (トルエン、キシレンなど) ; ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) ; エ

ステル類(酢酸エチルなど);アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)およびエーテル類(テトラヒドロフランなど)などのイソシアネート(c)に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されたポリエステル(i)は、(A)とアミン類(B)とを50~140℃にて、必要により溶剤の存在下に反応させることにより得られる。使用可能な溶剤としては、上記(A)の製造時に使用したものと同様である。ウレア結合で変性されていないポリエステル(ii)は、水酸基を有するポリエステル(A)と同様な方法で得られる。(i)と(ii)を混合する方法としては、①(i)および(ii)をこれらが可溶性な溶剤に溶解し混合後、溶剤を溜去する方法、②(i)と(ii)を押し出し機などの混練機を用いて熔融混合する方法などが挙げられる。混合の際に温度を高くするとエステル交換反応により(i)と(ii)の交換が起こってしまい、低温定着性と耐ホットオフセット性が悪化する。従って、混合時の温度は、通常170℃以下、好ましくは150℃以下、さらに好ましくは120℃以下である。また、エステル交換反応を抑えるために、公知のエステル交換防止剤(リン酸アルキルエステルなど)を用いることもできる。①の溶剤を用いた混合法において、溶剤を低温で容易に溜去するため、(i)と(ii)の溶剤溶液を水に分散後、水分散物から溶剤を溜去することもできる。本方法では、溶剤を溜去後に、分散物を水から浮別、洗浄、乾燥することでトナーバインダーが得られる。使用可能な溶剤としては、上記反応に使用可能な溶剤と同様なものが挙げられる。容易に溜去するために、沸点が100℃以下の溶剤が特に好ましい。

【0022】本発明のトナーバインダーは、着色剤および必要により離型剤、荷電制御剤などの種々の添加剤等を混合し、乾式トナーとして用いられる。着色剤としては公知の染料、顔料および磁性粉を用いることができる。具体的には、カーボンブラック、スーダンブラックSM、ファーストイエローG、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、パラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミンFB、ピグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、プリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラゾールブラウンB、オイルピンクOP、マグネタイト、鉄黒などが挙げられる。トナー中の着色剤の含有量は通常2~15重量%である。

【0023】離型剤としては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス(ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど);長鎖炭化水素(パラフィンワックス、サゾールワックスなど);カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好

ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル(カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールアロバントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールステアレートなど);ポリアルカノールエステル(トリメリット酸トリスチアール、ジステアールマレエートなど);ポリアルカン酸アミド(エチレンジアミンジベヘニルアミドなど);ポリアルキルアミド(トリメリット酸トリスチアールアミドなど);およびジアルキルケトン(ジステアールケトンなど)などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。トナー中の離型剤の含有量は通常0~4.0重量%であり、好ましくは1~3.0重量%である。

【0024】荷電制御剤としては、公知のものすなわち、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩化合物、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマーなどが挙げられる。トナー中の荷電制御剤の含有量は通常0~5重量%である。さらに、流動化剤を使用することもできる。流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末など公知のものを用いることができる。

【0025】乾式トナーの製造法としては、公知の混練粉砕法などが挙げられる。上記トナー成分を乾式ブレンドした後、熔融混練され、その後、ジェットミルなどを用いて微粉砕し、さらに風力分級し、粒径が通常2~20μmの粒子として得られる。

【0026】本発明のトナーバインダーを用いた乾式トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト、および樹脂(アクリル樹脂、シリコーン樹脂など)により表面をコーティングしたフェライトなどのキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。また、キャリア粒子のかわりに帯電ブレードなどの部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。次いで、公知の熱ロール定着方法、フラッシュ定着方法などにより支持体(紙、ポリエステルフィルムなど)に定着して記録材料とされる。

【0027】以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0028】

【実施例】

実施例1

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、イソフタル酸276部およびジブチルチンオキサ

イド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、160℃まで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にイソフォロンジイソシアネート188部と2時間反応を行いイソシアネート含有プレポリマー(1)を得た。次いでプレポリマー(1)267部とイソホロンジアミン14部を50℃で2時間反応させ、重量平均分子量64000のウレア変性ポリエステル(1)を得た。上記と同様にビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物724部、テレフタル酸138部およびイソフタル酸138部を常圧下、230℃で6時間重縮合し、次いで10~15mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量2300、水酸基価55、酸価1の変性されていないポリエステル(a)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)200部と変性されていないポリエステル(a)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤1000部に溶解、混合し、トナーバインダー(1)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。冷却管、攪拌機および温度計付の反応槽中に、水942部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパタイト10)58部を入れておき、攪拌下にトナーバインダー(1)の酢酸エチル/MEK溶液1000部を加えて分散した。98℃まで昇温して有機溶剤を溜去し、冷却後水から浮別、洗浄、乾燥し、本発明のトナーバインダー(1)を得た。トナーバインダー(1)のTgは52℃、T_カは123℃、TG'は132℃であった。

【0029】実施例2

(トナーバインダーの合成) 実施例1と同様にして、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物669部、イソフタル酸274部および無水トリメリット酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させプレポリマー(2)を得た。次いでプレポリマー(2)213部とイソホロンジアミン9.5部およびジブチルアミン0.5部を実施例1と同様に反応し、重量平均分子量79000のウレア変性ポリエステル(2)を得た。ウレア変性ポリエステル(2)200部と変性されていないポリエステル(a)800部を実施例1と同様に混合し、トナーバインダー(2)を得た。トナーバインダー(2)のTgは52℃、T_カは1

29℃、TG'は151℃であった。

【0030】比較例1

(トナーバインダーの合成) ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物354部およびイソフタル酸166部をジブチルチンオキシド2部を触媒として重縮合し、重量平均分子量8,000の比較トナーバインダー(1)を得た。比較トナーバインダー(1)のTgは57℃、T_カは136℃、TG'は133℃であった。

【0031】比較例2

ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物454部、ジエチレングリコール140部およびイソフタル酸398部を実施例1と同様に重縮合を行った。次いでこれにジフェニルメタンジイソシアネート48.5部を実施例1と同様に反応し、重量平均分子量77000のウレア変性ポリエステル(1)を得た。ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物654部およびテレフタル酸442部を常圧下230℃で20時間重縮合し、ピーク分子量3000、水酸基価2、酸価50の変性されていないポリエステル(c)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)500部と変性されていないポリエステル(c)500部を実施例1と同様に溶解後、溶剤除去し、比較トナーバインダー(2)を得た。Tgは57℃、T_カは165℃、TG'は174℃であった。

【0032】評価例1、2および比較評価例1、2

本発明のトナーバインダー(1)、(2)、比較トナーバインダー(1)または(2)100部、グリセリントリベヘネート7部およびシアニブルー-KRO(山陽色素(株)製)4部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサ(三井三池化工機(株)製 FM10B)を用いて予備混合した後、二軸混練機((株)池貝製 PCM-30)で混練した。ついで超音速ジェット粉碎機ラボジェット(日本ニューマチック工業(株)製)を用いて微粉碎した後、気流分級機(日本ニューマチック工業(株)製 MDS-I)で分級し、粒径d50が5~20μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ(アエロジルR972:日本アエロジル製)0.5部をサンプルミルにて混合して、トナー(1)、(2)比較トナー(1)および(2)を得た。評価結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

トナーNo.	耐熱保存性	GLOSS	HOT
トナー(1)	33%	130℃	180℃
トナー(2)	30%	150℃	230℃以上
比較トナー(1)	28%	150℃	160℃
比較トナー(2)	25%	230℃以上	230℃以上

[評価方法]

①耐熱保存性

トナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。

②光沢発現温度(GLOSS)

市販カラー複写機(CLC-1;キヤノン製)の定着装置からオイル供給装置を取り除き、定着ロール上のオイルを除去した改造機を用いて定着評価した。定着画像の60°光沢が10%以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。

③ホットオフセット発生温度(HOT)

上記GLOSSと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0034】実施例3

(トナーバインダーの合成)ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物363部、イソフタル酸166

部を実施例1と同様に重縮合し、ピーク分子量4300、水酸基価25、酸価7の変性されていないポリエステル(b)を得た。ウレア変性ポリエステル(2)300部と変性されていないポリエステル(b)700部を実施例1と同様に混合し、トナーバインダー(3)を得た。Tgは57℃、T_g'は143℃、TG'は172℃であった。

【0035】評価例3、4および比較評価例3
トナーバインダー(3)、(2)および比較トナーバインダー(2)を、離型剤および着色剤を、モンタンワックスWE-40(ヘキストジャパン製)5部、カーボンブラック(三菱化成(株)製MA100)8部に変える以外は評価例1と同様にしてトナー化して、トナー(3)、(4)および比較トナー(3)を得た。評価結果を表2に示す。

【0036】

【表2】

トナーNo	耐熱保存性	MFT	HOT
トナー(3)	27%	130℃	230℃以上
トナー(4)	26%	110℃	230℃
比較トナー(3)	30%	155℃	230℃以上

[評価方法]

①耐熱保存性

トナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金网上的残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。

②最低定着温度(MFT)

市販白黒複写機(SF8400A;シャープ製)を用いて定着評価した。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって最低定着温度とした。

③ホットオフセット発生温度(HOT)

上記MFTと同様に定着評価し、定着画像へのホットオ

フセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0037】

【発明の効果】本発明のトナーバインダーは以下の効果を奏する。

1. 耐熱保存性に優れ、かつ、低温定着性と耐ホットオフセット性のいずれにも優れる。
2. カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるため、定着ロールにオイル塗布をする必要がない。
3. カラートナーとした場合の透明性が高く、色調に優れる。